

AF



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 530 229 B1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.06.95**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/13**

(21) Anmeldenummer: **91909057.1**

(22) Anmeldetag: **10.05.91**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP91/00874**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 91/17739 (28.11.91 91/27)**

(54) **OXIDATIONSFÄRBEMITTEL FÜR KERATINFASERN.**

(30) Priorität: **19.05.90 DE 4016177**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.03.93 Patentblatt 93/10**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**28.06.95 Patentblatt 95/26**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 1 916 139**  
**GB-A- 2 033 392**  
**US-A- 4 013 404**

Journal of Chemical Society, C, Band 15,  
1970, (Newcastle upon Tyne, GB), F.Binns et  
al.: "Studies related to the chemistry of mel-  
anins. Part XIII. Studies on the structure of  
dopamine-melanin", Seiten 2063-2075, siehe  
Seite 2067, Spalte 1, Zeilen 26-27

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**

**D-40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **KONRAD, Günther**  
**Feuerbachweg 12**  
**D-4010 Hilden (DE)**  
Erfinder: **MATZIK, Iduna**  
**Leibnizstrasse 69**  
**D-4006 Erkrath 2 (DE)**  
Erfinder: **LIESKE, Edgar**  
**Hunsrückstrasse 40**  
**D-4000 Düsseldorf (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 530 229 B1

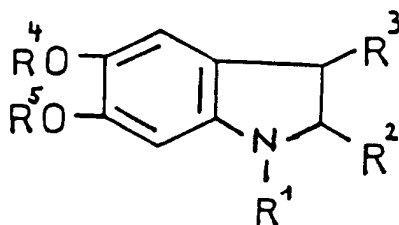
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Indolin-Derivaten, insbesondere von 5,6-Dihydroxyindolin als Oxidationsfarbstoffvorprodukt Zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern, insbesondere für menschliches Haar.

Die natürlichen Haarfarbstoffe, die sogenannten Melanine, werden im Verlaufe ihrer Biosynthese durch oxidative Polymerisation von 5,6-Dihydroxyindol gebildet. Es hat daher in der Vergangenheit zahlreiche Versuche gegeben, das 5,6-Dihydroxyindol als reaktives Farbstoffvorprodukt in der Haarfärberei zu verwenden. Leider ist das 5,6-Dihydroxyindol sowohl in freier Form als auch in Form seiner Salze in wäßriger Lösung äußerst instabil und bildet in Gegenwart von Luftsauerstoff sehr rasch unlösliche, gefärbte Oxidations- und Polymerisationsprodukte, die selbst nicht mehr am Haar fixiert werden können. Daher haben alle Versuche, das 5,6-Dihydroxyindol selbst oder dessen Salze in Färbezubereitungen einzusetzen, zu unbefriedigenden und kommerziell nicht verwendbaren Haarfärbemitteln geführt.

Es wurde nunmehr eine neue und überraschende Möglichkeit gefunden, natürliche Haarfärbungen mit Melanin-Farbstoffen über ein "in situ" gebildetes, 5,6-Dihydroxyindol und ohne die für das 5,6-Dihydroxyindol bekannten Stabilitätsprobleme zu erzeugen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Indolinen der Formel I



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder  $R^4$  und  $R^5$  auch gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 - 4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

Bevorzugt geeignet ist 5,6-Dihydroxyindolin, also das Indolderivat der Formel I, worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff ist, da dieses bei der Oxidation 5,6-Dihydroxyindols und weiterhin Melanin-Farbstoff bildet. Es ist aber bekannt, daß auch Derivate des 5,6-Dihydroxyindols unter Oxidationsbedingungen dem Melanin ähnliche Farbstoffe bilden. Entsprechend eignen sich die alkylsubstituierten Indoline Formel I, bevorzugt solche, bei welchen eine der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind, als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Herstellung lagerstabiler Färbezubereitungen.

Wegen der chemischen Analogie der aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline entstehenden Melanin-Farbstoffe zum natürlichen Melanin-Farbstoff kann ein günstiges toxikologisches und dermatologisches Verhalten der damit hergestellten Färbezubereitungen erwartet werden. Vor allem aber werden besonders natürliche Farbnuancen im Bereich von mittelblond bis mittelbraun mit hoher Echtheit gegenüber Licht, mechanischer Reibung, chemischer Behandlung, z.B. mit reduzierender Kaltwellzubereitung und gegenüber dem Waschen mit Tensidlösungen erzielt.

Das 5,6-Dimethoxyindolin und das 5,6-Dihydroxyindolin sind literaturbekannt, ihre Herstellung ist z.B. in J. Chem. Soc. (C), 1967, Seiten 1424 bis 1427 beschrieben. In analoger Weise lassen sich die alkylsubstituierten Indoline der Formel I aus den entsprechend substituierten 5,6-Dihydroxyindolen oder Alkoxyindolen durch katalytische Hydrierung herstellen. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von 5,6-Dihydroxyindolinen aus 5,6-Dimethoxyindolen durch Reduktion mit Natrium-cyanoborhydrid und Abspaltung der Methoxygruppen in konzentrierter Salzsäure ist im Journal of Medicinal Chemistry, 1978, Vol 21, No. 6, Seite 553 beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline der Formel I werden bevorzugt als einzige Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt. Sie können dabei in freier Form oder in Form ihrer Salze, bevorzugt als Hydrochloride, Hydrobromide, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate eingesetzt werden.

Es können aber auch zur Modifikation der Farbnuancen andere bekannte Oxidationsfarbstoffvorprodukte und gegebenenfalls auch bekannte direktziehende Farbstoffe gemeinsam mit den Indolinen der Formel I

eingesetzt werden.

Insbesondere wurde gefunden, daß die Indoline der Formel I sowie deren Salze sich auch gut zur Verwendung als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen eignen.

- 5 Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind daher Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponenten Indoline der Formel I oder deren Salze sowie die für Oxidationshaarfärbemittel üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind. Die Indoline der Formel I modifizieren dabei die mit den Entwicklerverbindungen allein durch Selbstkupplung erzielbaren Färbungen und führen zu intensiven, brillanten dunkelbraunen bis blauschwarzen Nuancen.

- 10 Solche Haarfärbemittel enthalten bevorzugt einen schwach basischen Träger.

- Als übliche Entwicklerkomponenten können alle hierfür bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei solche vom Typ der aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen. Solche geeigneten Entwicklerverbindungen sind z.B. p-Phenylendiamin, p-Tolylendiamin, 2-Chlor-p-Phenylendiamin, N-Methyl-p-Phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 15 N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminobenzylalkohol und andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere  $\text{NH}_2$ -Gruppen, NHR-Gruppen oder  $\text{NR}_2$ -Gruppen enthalten können, worin R Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen sind sowie p-Aminophenole, 1-Amino-4-naphthol oder Tetraaminopyrimidine, z.B. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin oder 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, Diaminopyrimidine oder 1-Phenyl-3-carboxamido-4-amino-pyrazolon-5.

- 20 Wenn die Indoline der Formel I als Kuppler zur Modifizierung der Nuance der genannten Entwicklerverbindungen eingesetzt werden, so werden sie in Mengen von 0,1 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels verwendet. Sie werden dabei üblicherweise in etwa molaren Mengen bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist 25 auch ein Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig.

Es ist nicht erforderlich, daß die Indole der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen, vielmehr können diese auch Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Indole der Formel I oder deren Salze sein.

- Zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem geeigneten Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, 30 schäumende Lösungen (Shampoos), Schaumaerosole oder sonstige Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Solche Träger enthalten Konfektionierungs- und Färbehilfsmittel, welche die Stabilität der Zubereitungen erhöhen und das Ergebnis der Färbung verbessern. Solche Zusätze sind in erster Linie oberflächenaktive Stoffe, z.B.

- 35 - Seifen, insbesondere die Alkali- oder Alkanolaminseifen von linearen  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Fettsäuren, insbesondere von Ölsäure,  
 - anionische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Alkansulfonate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate oder Ölsäuresulfonate, bevorzugt in Form der Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze  
 40 - kationische Tenside, z.B. Alkyl ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ )-trimethyl-ammoniumchloride, Alkyl( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ )-dimethyl-benzyl-ammoniumsalze, Cetylpyridiniumchlorid, 2-Hydroxydodecyl-hydroxyethyl-dimethylammoniumchlorid  
 - zwitterionische Tenside, wie z.B. Alkyl-( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ )-dimethyl-ammonium-glycinat, Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammonium-glycinat, oder Imidazoliniumbetaine  
 45 - amphotere Tenside, wie z.B. N-Dodecylaminoessigsäure, N-Cetylaminopropionsäure, gamma-Laurylamino-buttersäure und  
 - nichtionische Tenside, insbesondere Anlagerungsprodukte von 5 - 30 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole, an Alkylphenole, an Fettsäuren, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäuresorbitanpartialester oder an Fettsäure-methylglucosid-partialester, ferner Alkylglucoside, Aminoxide und Fettsäure-polyglycerinester.  
 50

Weitere Konfektionierungshilfsmittel sind die

- 55 - wasserlöslichen, verdickenden Polymeren (Hydrokolloide), z.B. Celluloseether wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methyl-hydroxypropylcellulose, Stärke und Stärke-ether, Pflanzengumme, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate, Xanthan-Gum oder synthetische wasserlösliche Polymere.  
 - Antioxidantien, z.B. Ascorbinsäure,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  
 - Puffersubstanzen, z.B. Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfate,

- Komplexbildner, z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze,
- Haarkosmetische Hilfsmittel, z.B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Glucose, D-Panthenol, Cholesterin, Vitamine oder Pflanzenextrakte,
- 5 - Egalisierungsmittel, z.B. Urazol, Hexahydropyrimidin-2-on, Imidazol, 1,2,4-Triazol oder Jodide, z.B. Natrium- oder Kaliumiodid

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann im schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH-Bereich erfolgen.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I oder deren Salze in einer Menge von 0,1 - 20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tenside enthalten.

- 15 Als neutrale oder schwach saure Träger für die Färbezubereitung eignen sich bevorzugt Öl-in-Wasser-Creme-Emulsionen mit einem Gehalt von Fettalkoholen mit 12 - 22 C-Atomen, bevorzugt von Cetyl- und Stearylalkohol als Fettkomponente und nichtionogenen zwitterionischen oder kationischen Emulgatoren, bevorzugt Anlagerungsprodukten von 10 - 30 Mol Ethylenoxid an Cetyl- und Stearylalkohol, die gegebenenfalls durch Zusatz von Citronensäure oder anderer schwacher Säuren auf einen pH-Wert von 2,5 - 4 eingestellt werden.

In diese Emulsion wird das erfindungsgemäß zu verwendende Indolin der Formel I in einer Menge von 2 - 20 Millimol pro 100 g eingearbeitet.

- Als schwach basische Träger für die Färbezubereitung eignen sich bevorzugt Gele oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Geeignete Gele enthalten als oberflächenaktive Stoffe 1 - 20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat, bevorzugt zusätzlich 1 - 10 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators und 5 - 20 Gew.-% eines Fettalkohols mit 12 - 22 C-Atomen als Fettkomponente. Geeignete Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente, bevorzugt eines Fettalkohols mit 12 - 22 C-Atomen, und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels, bevorzugt 1 - 20 Gew.-% eines anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tensids.

- 30 Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird.

- Die Oxidation kann entweder unmittelbar vor der Anwendung der Färbezubereitung durch Vermischen mit einem Oxidationsmittel eingeleitet werden oder erst auf dem Haar erfolgen. Im ersten Falle wird die Färbezubereitung mit einem Oxidationsmittel, bevorzugt mit Wasserstoffperoxid-Lösungen oder mit Wasserstoffperoxid-Anlagerungsprodukten an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat vermischt und nach kurzer Einwirkungszeit auf das Haar aufgetragen, wobei der Oxidationsprozess und die Entwicklung des Farbstoffes dann während der Einwirkungszeit auf dem Haar vollendet wird. Diese Anwendung ist recht einfach durchzuführen und eignet sich besonders für die Heimanwendung.

- 40 Tiefere und brillantere Färbungen werden erzielt, wenn man zunächst die Färbezubereitung auf das Haar aufträgt, 10 - 30 Minuten einwirken läßt und dann erst eine Oxidationsmittelzubereitung auf das Haar aufträgt. Als Oxidationsmittel eignen sich bevorzugt Wasserstoffperoxidlösungen oder Dispersionen von Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat oder wasserlösliche Perjodate. Diese Dispersionen können ähnlich zusammengesetzt sein wie die vorher für neutrale oder schwach saure Färbezubereitungen beschriebenen Träger in Form einer Creme-Emulsion. Die separate Aufbringung des Oxidationsmittels auf das Haar erfordert mehr Sorgfalt und Übung und ist daher bevorzugt für die gewerbliche Anwendung beim Friseur geeignet.

- Nach einer Einwirkungszeit von 15 - 30 Minuten werden überschüssiges Färbe- und Oxidationsmittel aus dem Haar ausgewaschen. Hierzu verwendet man bevorzugt ein handelsübliches anionisches Shampoo. 50 Wenn die Färbezusammensetzung bereits einen ausreichenden Tensidgehalt aufweist, kann man auch mit Wasser auswaschen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn hierauf zu beschränken.

**Beispiele****1. Färbeverfahren schwach saurer, Oxidation auf dem Haar**

Es wurde eine Färbecreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30:70)	6 g
Kokosfettalkohol (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycoleter (20 EO)	2 g
5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1 g
Wasser	89 g

Es wurde eine Oxidationsmittel-Dispersion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30:70)	6 g
Kokosfettalkohol (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycolether (20 EO)	2 g
Ammoniumperoxydisulfat	5 g
Wasser	85 g

**Haaranfärbung**

Die Färbecreme wurde auf Haarsträhnen von 15 cm Länge und ca. 2 g Gewicht von unvorbehandeltem, standardisiertem, zu 80 % ergrautem Menschenhaar aufgetragen und 20 Minuten bei 25 °C einwirken gelassen.

Ohne Zwischenspülung wurde dann die Oxidationsmitteldispersion auf die gleichen Haarsträhnen aufgetragen und 20 Minuten einwirken gelassen. Danach wurden die Strähnen mit einem üblichen Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde ein mittelbrauner Farbton und eine sehr gute Grauabdeckung der Prüfsträhne erzielt. Die Lichtechtheit, Reibechtheit und Beständigkeit gegenüber einer Dauerwellbehandlung waren sehr gut.

**2. Färbeverfahren schwach alkalisch, Oxidation vor dem Auftragen auf das Haar**

Es wurde eine Färbecreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Lauryl-/Myristylalkohol (70:30)	10 g
Fettalkohol (C <sub>12/14</sub> )-ethersulfat (2 EO), Natriumsalz, 28%ige Lösung in Wasser	25 g
Wasser	60 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1 g
Ammoniumsulfat	1 g
5,6 Dihydroxyindolin-hydrobromid konzentrierte Ammoniak-Lösung bis pH = 9,5	1 g
Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe des 5,6-Dihydroxyindolins und des Ammoniumsulfats (Puffer) wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Es resultierte eine brillante, farbintensive Nuance im Dunkelbraunbereich.

Die Ausfärbung zeichnete sich durch sehr gute Echtheitseigenschaften aus (z.B. Lichtechtheit, Reibechtheit, Kaltwellechtheit, Waschechtheit).

3. Einsatz als Kupplerkomponente gemeinsam mit bekannten Entwicklerkomponenten.

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10	Fettalkohol C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	10 g
	Fettalkohol(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )-ethersulfat(2EO) Natriumsalz, 28%ig in Wasser	25 g
	Wasser	60 g
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1 g
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 g
15	5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1,74 g
	Entwickler (Komponente E) konzentrierte Ammoniak-Lösung bis pH = 9,5	7,5 mMol
	Wasser	ad 100 g

Die Herstellung der Cremeemulsion, die oxidative Entwicklung und die Ausfärbung auf Haarsträhnen erfolgte analog Beispiel 2.

Als Entwickler (Komponente E) wurden nacheinander die folgenden Verbindungen eingesetzt:

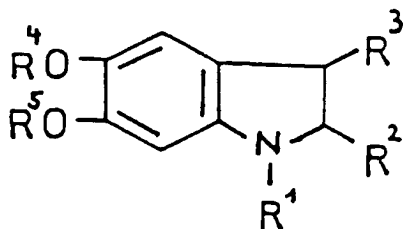
- E1: p-Toluylendiamin
- E2: 2-Chlor-p-phenylendiamin
- E3: N-Methyl-p-phenylendiamin
- 25 E4: N,N-Diethyl-p-phenylendiamin
- E5: N-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
- E6: N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin
- E7: N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
- E8: 2,5-Diaminobenzylalkohol
- 30 E9: p-Aminophenol
- E10: 1-Amino-4-naphthol
- E11: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin

Die Ergebnisse der Haarfärbeversuche sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

35	Haarfärbemittel	Entwickler Komponente E	erhaltende Farbnuance
	3.1	E1	schwarz
	3.2	E2	dunkelviolet
	3.3	E3	schwarzviolet
40	3.4	E4	schwarzblau
	3.5	E5	schwarzblau
	3.6	E6	blauschwarz
	3.7	E7	blauschwarz
	3.8	E8	dunkelviolet
45	3.9	E9	dunkelbraun
	3.10	E10	dunkelbraun
	3.11	E11	braunschwarz

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Indolinen der Formel I



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 - 4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

2. Verwendung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff sind oder gegebenenfalls eine der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind.

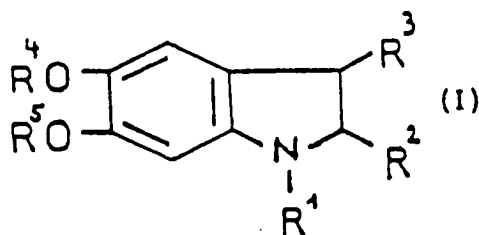
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Indoline der Formel I oder deren Salze als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind.

4. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder deren Salze in einer Menge von 0,1 - 20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen oder ampholytischen Tenside enthalten sind.

5. Haarfärbemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponenten Indoline der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder deren Salze sowie die für Oxidationshaarfärbemittel üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind.

## Claims

## 1. The use of indolines corresponding to formula I



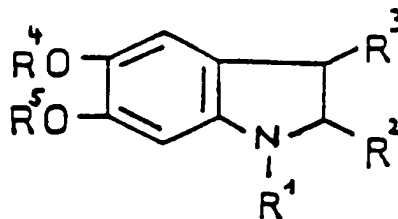
in which  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  independently of one another represent hydrogen or  $C_{1-4}$  alkyl groups or  $R^4$  and  $R^5$  together with the oxygen atoms to which they are attached may represent an alkylenedioxy group containing 1 to 4 carbon atoms,

or salts thereof as oxidation dye precursors for the production of oxidation dyes.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that, in formula I, the groups R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are hydrogen or, optionally, one of the groups R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> is a methyl group and the others are hydrogen.
3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the indolines corresponding to formula I or salts thereof are used as color modifiers in oxidation hair dyes containing typical developer compounds.
4. Hair dyes containing oxidation dye precursors in a carrier, characterized in that indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof are present in a quantity of 0.1 to 20 millimol per 100 g hair dye as oxidation dye precursors while a gel containing 1 to 20% by weight of a soap or an oil-in-water emulsion containing 1 to 25% by weight of a fatty component and 0.5 to 30% by weight of an emulsifier from the group of anionic, nonionic, cationic or ampholytic surfactants is present as the carrier.
5. Hair dyes as claimed in claim 4, characterized in that they contain indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof as color modifiers and the developer compounds typically used for oxidation hair dyes.

#### Revendications

1. Utilisation d'indolines de la formule I



- dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène ou des groupes alkyle comportant 1 à 4 atomes de C, ou R<sup>4</sup> ou R<sup>5</sup> correspondent, conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont liés, à un groupe alkylènedioxy possédant 1 à 4 atomes de C, ou leurs sels comme précurseurs de colorants d'oxydation pour la fabrication de teintures d'oxydation.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule I, les groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent l'hydrogène ou en ce que, le cas échéant, un des groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> est un groupe méthyle et les autres sont l'hydrogène.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les indolines de la formule I ou leurs sels sont contenus comme composants copulateurs dans des teintures d'oxydation renfermant des composés développeurs usuels.
4. Teintures pour les cheveux contenant des précurseurs de colorants d'oxydation dans un véhicule, caractérisées en ce qu'elles renferment comme précurseurs de colorants d'oxydation, des indolines de la formule I ou leurs sels dans une proportion de 0,1 à 20 millimoles par 100 g de la teinture pour les cheveux et comme véhicule, un gel renfermant 1 à 20 % d'un savon ou une émulsion huile dans l'eau contenant 1 à 25 % en poids d'un composant gras et 0,5 à 30 % en poids d'un émulsifiant faisant partie du groupe des tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou ampholytes.
5. Teintures pour les cheveux selon la revendication 4, caractérisées en ce qu'elles renferment comme composants copulateurs, des indolines de la formule I selon la revendication 1 ou 2, ou leurs sels, ainsi que des composés développeurs usuels pour les teintures d'oxydation pour les cheveux.